



TITLE:

Structure and Conformation of Polymer Molecules in Solution(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Nagai, Kazuo

CITATION:

Nagai, Kazuo. Structure and Conformation of Polymer Molecules in Solution. 京都大学, 1965, 工学博士

ISSUE DATE:

1965-09-28

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211639>

RIGHT:

氏 名	永 井 和 夫
	なが い かず お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 62 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 9 月 28 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Structure and Conformation of Polymer Molecules in Solution (高分子の構造と溶液中における形態)

(主 査)
論文調査委員 教授 中島 章 夫 教授 堀 尾 正 雄 教授 小野木重治

論 文 内 容 の 要 旨

溶液中にある鎖状高分子のひろがりとは分子鎖の両端間距離の2乗平均を尺度として表示することができるが本論文は理想状態での分子鎖のひろがり、すなわち非摂動鎖端間距離の2乗平均 $\langle R^2 \rangle$ を高分子鎖の化学的ならびに幾何学的な構造因子に基づいて理論的に取扱うものであり4章よりなる。

第1章緒論においては高分子鎖のひろがり $\langle R^2 \rangle$ をボンド長、ボンド角、内部回転角など分子パラメータを用いて表示する理論的方法について概説している。 $\langle R^2 \rangle$ の計算は(1)すべてのボンドのまわりの内部回転が互に独立である場合、(2)相隣る2つのボンドの回転は互に相関するがこれらボンド対相互は独立である場合、(3)すべてのボンドのまわりの内部回転が互に相関する場合の3つの模型に基づいて行うことができるが、著者は実在の高分子を対象として最も実際的な模型(3)に基づき計算の方法を1959年に確立した。

第2章は溶液中における立体規則性高分子の非摂動鎖端間距離の2乗平均と題する章で5節よりなっており、これは前述した著者の1959年の論文の拡張である。従来の理論では2、3の実在高分子が対象で、したがってボンド長ならびにボンド角は一定と仮定され、また最隣接のボンドのまわりの相互作用のみが取扱われ、かつ側鎖の自由度は無視されていたのであるが、この論文ではこれらの制限のすべてを外して計算が行われた。計算に用いた方法は本質的には Ising の強磁性に関する理論に基づくもので、分子鎖の空間配座に関する分配関数を組立てるためにマトリックス形式が用いられた。 $\langle R^2 \rangle$ を求めるためにはマトリックスの積の平均化が必要であるが、著者は著者自身の方法、ならびに Birshstein らの方法を用いてこれを逐行し、形式的には異なるが本質的には等価である式を誘導することに成功した。

第3章は溶液中におけるポリエチレンの鎖端間距離の2乗平均と題する章で5節よりなる。ここでは前章の一般論のポリエチレンへの応用を取扱っている。骨格鎖のボンド角は4面体角で、内部回転に関してはトランスおよび2つのゴーシュすなわち計3つの位置に回転異性をとりうるものとし、かつゴーシュ形態はトランス形態よりエネルギーが E_g だけ高いと仮定する。さらに著者は回転角の逆符号の2つのゴー

シユが隣り合うことは立体障害のために不可能であることを指摘し、このような形態の出現を排除して $\langle R^2 \rangle$ の計算を行った。数値計算はコンピューター NEAC-2203 を用いて実施され、トランス結合の分率ならびに $\langle R^2 \rangle$ が $\exp(-E_g/RT)$ の関数として求められ、得られた曲線は各ボンドのまわりの内部回転が互に独立である模型に従う計算曲線と比較され、本理論によるひろがり独立回転を仮定した場合のそれに比し可成り大で実測結果を都合よく説明できることが明らかにされた。すなわちポリエチレンに関する実測結果を用い本理論から E_g を求めると約 800cal/mole がえられ、この数値は低分子のモデル化合物とみなされる n-ブタンについて比熱の測定から求められた数値とよい一致を示している。

第4章は実在高分子鎖の非ガウス性と題する章で7節よりなりたっている。ここではまず第一に、任意の鎖状高分子の一定張力下での分配関数、および鎖端間距離一定の場合の分配関数が、自由鎖に関する両端間距離の偶数次のモーメント $\langle R^{2m} \rangle$ であらわされることを指摘し、次に $\langle R^2 \rangle$ の計算に用いた第2章の数学的方法が、行列論における直接積の概念を導入することによって $\langle R^{2m} \rangle$ ($m > 1$) の計算にも応用できることを示した。以上のことは上述の2つの分配関数が少くとも原理的には計算可能な量であることを意味するもので特に後者の分配関数は非ガウス鎖網目の弾性論の基礎として重要である。具体的な計算例としてはポリエチレンに対して $\langle R^4 \rangle$ を求めている。

論文審査の結果の要旨

可撓性の鎖状高分子のひろがりを表示する量として鎖の両端間距離が用いられるが、この量の2乗平均 $\langle R^2 \rangle$ ならびにより高次の平均たとえば4乗平均 $\langle R^4 \rangle$ は高分子溶液の種々な性質や弾性などを論ずる上で基本的に重要である。 $\langle R^2 \rangle$ を高分子骨格鎖のボンド長、ボンド角、内部回転の関数として計算する試みはかなり以前からなされてきたが、計算上の困難から用いられた仮定は模型鎖に対するものであり、実在高分子鎖のひろがりを論ずるには不十分なものであった。

本研究の目的は高分子鎖の化学的ならびに幾何学的な構造因子を忠実にとり入れて $\langle R^2 \rangle$ ないし $\langle R^4 \rangle$ を分子パラメータの関数として導くことにあり、著者は骨格鎖のすべてのボンドのまわりの内部回転が互に相関するような系を対象として $\langle R^2 \rangle$ に対し厳密な一般式を導くことに成功し、さらにこの計算で用いた方法が R の偶数次のモーメント $\langle R^{2m} \rangle$ の計算にも応用できることを示した。

具体的な数値計算の例としてはポリエチレンを対象とし、理論結果と実測結果の照合を行ない、この方法でえられた結果が実在高分子に合理的に適用できることを明らかにした。

著者が確立したこの一般理論は内外の研究者によって高く評価され、この理論的方法はその後ポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、ポリジメチルシロキサンなど個々の高分子に対する数値計算にも用いられて多くの成功がおさめられた。

これを要するに本研究は、従来計算上の困難から未解決であった高分子鎖のひろがりの理論的な評価について明確な解決を与え、高分子の溶液論、弾性論の基礎として有力な貢献をするものと云える。

よってこの論文は学術上、工業上寄与するところが少なくなく、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。